

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
  - TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
  - FADED TEXT
  - ILLEGIBLE TEXT
  - SKEWED/SLANTED IMAGES
  - COLORED PHOTOS
  - BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- 
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



E/

zu 112123

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

⑤1 Int. Cl. 8.3  
C 03 C 17/34

⑧7 EP 0 500 445 B1

⑩ DE 692 10 860 T 2

DE 692 10 860 T 2

②1 Deutsches Aktenzeichen: 692 10 860.2  
⑧6 Europäisches Aktenzeichen: 92 400 418.7  
⑧6 Europäischer Anmeldetag: 18. 2. 92  
⑧7 Erstveröffentlichung durch das EPA: 26. 8. 92  
⑧7 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 22. 5. 96  
④7 Veröffentlichungstag im Patentblatt: 28. 11. 96

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
20.02.91 FR 9102002

⑦3 Patentinhaber:  
Saint-Gobain Vitrage »Les Miroirs«, Courbevoie, FR

⑦4 Vertreter:  
Herrmann-Trentepohl und Kollegen, 81476 München

⑧4 Benannte Vertragsstaaten:  
AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, IT, LI, LU, NL, SE

⑦2 Erfinder:  
Balian, Pierre, F-75015 Paris, FR; Zagdoun, Georges,  
F-92250 La Garenne-Colombes, FR; Trouve, Maurice,  
F-77140 Saint-Pierre les Nemours, FR

⑤4 Verfahren zur Herstellung einer leitfähigen Schicht auf Metalloxidbasis auf Glas

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II 5 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 692 10 860 T 2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer leitfähigen dünnen Metalloxidschicht auf einem Glassubstrat, die insbesondere ein geringes Emissionsvermögen, einen niedrigen spezifischen Widerstand und Durchsichtigkeit aufweist.

Für das Verfahren werden insbesondere Pyrolyseverfahren ausgehend von metallorganischen Verbindungen verwendet.

Das so hergestellte Erzeugnis ist auf Grund seiner Verwendungsmöglichkeiten, beispielsweise auf dem Gebiet des Bauwesens, sehr interessant: Ein mit einer Schicht mit niedrigem Emissionsvermögen überzogenes Glassubstrat, das zur Bildung der Verglasung eines Raumes verwendet wird, erlaubt es, den Reflexionsgrad dieser Verglasung auf der Innenseite des Raumes im fernen Infrarot, der vom Raum ausgesendeten Strahlung, zu vergrößern. Das ermöglicht die Verbesserung des Komforts für die Nutzer dieses Raumes, insbesondere im Winter, indem die Energieverluste reduziert werden, die teilweise darauf zurückzuführen sind, daß diese Strahlung durch die Verglasung nach außen austritt. Es wird vorteilhafterweise über eine Gasschicht mit einem anderen durchsichtigen Substrat derart verbunden, daß die Schicht mit niedrigem Emissionsvermögen die Seite 3, gerechnet ab der Außenseite, ist, um eine wirksame Doppelisolierverglasung zu bilden.

Man kann dieses Erzeugnis auf Grund des niedrigen Emissionsvermögens der Schicht, jedoch auch auf Grund ihres geringen spezifischen Widerstandes, der damit verbunden ist, beispielsweise zur Herstellung von beheizbaren Verglasungen, insbesondere als beheizbare Windschutzscheibe oder Heckscheibe in einem Kraftfahrzeug, einsetzen, indem Stromzuführungen vorgesehen werden.

Außerdem kann dieses Erzeugnis in optoelektronischen Einrichtungen, insbesondere als durchsichtige Elektrode, eingesetzt werden.

Dünne Schichten, die diese Eigenschaften besitzen, sind beispielsweise Schichten aus mit Zinn dotiertem Indiumoxid (ITO), mit Aluminium, Indium oder Fluor dotiertem Zinkoxid oder mit Fluor dotiertem Zinnoxid.

Üblicherweise können Metalloxidschichten durch verschiedene Verfahren hergestellt werden: Vakuumverfahren (thermisches Verdampfen und gegebenenfalls magnetrongestützte Kathodenzerstäubung) oder durch Pyrolyse metallorganischer Verbindungen, die mit einem Trägergas in flüssiger, fester oder gasförmiger Form auf die Oberfläche eines Glassubstrates aufgespritzt werden, das auf eine hohe Temperatur erhitzt ist, die jedoch unterhalb seiner Erweichungstemperatur liegt. Die so mit einer heißen Oberfläche in Kontakt gebrachten Materialien zersetzen sich unter Oxidation, wobei sie auf dieser Oberfläche eine Metalloxidschicht bilden.

Die Pyrolyseverfahren sind bis zu einem solchem Punkt entwickelt worden, daß man das Aufbringen der Schicht in der Produktionslinie selbst des Glassubstrates, insbesondere in der Floatglaslinie, durchführen kann, sogar wenn das Glas mit einer manchmal vorkommenden hohen Geschwindigkeit wie einer von über 20 m/min, die am Ausgang des Floatbades möglich ist, durchläuft.

Das Aufbringen erfolgt beispielsweise am Ausgang des Floatbades ausgehend von metallorganischen "Vorläufer"produkten mittels einer oder mehrerer Düsen, wenn das Glas noch in Form eines endlosen Bandes mit einer gegebenen Geschwindigkeit und Temperatur durchläuft.

Bildet man jedoch Schichten, beispielsweise aus ITO, deren Leitfähigkeit und geringes Emissionsvermögen wenigstens teil-

weise auf Sauerstofflöcher zurückzuführen sind, tritt ein bestimmtes Problem auf.

Geschieht das Aufbringen insbesondere durch Pyrolyse, verfolgt das Glas seinen Weg in der Produktionslinie und läuft durch einen Kühllofen, der ein Abgeben der Spannungen im Glas durch ein geregeltes Absenken der Glastemperatur ermöglicht. Die sich im Kontakt mit der Umgebungsluft befindende Metalloxidschicht hat jedoch die Neigung während dieser Vorgänge stark zu oxidieren. Deshalb ist es notwendig, einen reduzierenden Tempervorgang durchzuführen, der darin besteht, das Substrat mit der Schicht außerhalb der Produktionslinie in einem auf 450 °C erhitzten Behälter während eines bestimmten Zeitraums unter einer reduzierenden Atmosphäre zu belassen.

Diese zusätzliche Stufe, die bisher bei bestimmten Oxiden, insbesondere für ITO, notwendig war, die eine solche reduzierende Behandlung zur Verringerung ihres spezifischen Widerstandes erforderten, weist zahlreiche Nachteile auf.

Zunächst wird sie üblicherweise gesondert durchgeführt, was die Produktionskosten erhöht, da eine eigene Anlage und ein erneutes Erhitzen des Glases erforderlich sind.

Außerdem verbietet sie jede thermische Behandlung, insbesondere einen Biege- und/oder Vorspannvorgang, da diese vor oder nach dem Tempern stattfindet, da, wenn beispielsweise ein Vorspannen mit Luft vor dem Tempern durchgeführt wird, durch den vom Tempern geforderten Temperaturanstieg die Gefahr besteht, daß die Vorspanneffekte für das Glas ganz oder wenigstens teilweise zunichte gemacht werden. Würde man das Vorspannen nach dem Tempern durchführen, so bestünde, da das Vorspannen mit Luft üblicherweise Temperaturen von wenigstens 650 °C erfordert, die Gefahr einer Reoxidation der Schicht. Deshalb wäre es sehr nützlich, ein Mittel zu finden, welches die thermische Behandlung des Glassubstrates ermöglicht, das mit seiner leitfähigen dünnen Metalloxidschicht versehen ist,

sowie gegebenenfalls eine reduzierende Temperstufe entfallen zu lassen, wenn diese üblicherweise durchgeführt wird, wobei jedoch die verbesserten Eigenschaften der Schicht erhalten bleiben.

Weiterhin zeigt es sich, daß insbesondere die leitfähigen Schichten mit geringem Emissionsvermögen und Interferenzschichtdicken, wenn sie sich allein auf einem Glassubstrat befinden, unter einfallendem Licht eine Färbung aufweisen, die von der gewählten Schichtdicke bestimmt ist, beispielsweise bei einer ITO-Schicht mit einer Dicke von 180 nm blau oder mit einer Dicke von 380 nm grün. Bei dieser Gelegenheit ist festzuhalten, daß eine Farbe durch zwei Parameter bewertet wird: die dominierende Wellenlänge, die den Farbton der Farbe, und den in Prozent ausgedrückten spektralen Farbanteil, der die Stärke dieser Färbung angibt; ist der spektrale Farbanteil klein, so ist die Färbung weniger stark, ist er hoch, so ist die Farbe sehr stark und kann durch ein monochromatisches Licht reproduziert werden.

Es kann vorkommen, daß der Farbton der Farbe und/oder ihr spektraler Farbanteil nicht erwünscht oder sogar für die vorgesehene Verwendung, insbesondere auf dem Gebiet des Automobilbaus, wo starke ästhetische Zwänge vorherrschen, ungeeignet sind. Deshalb wäre es wichtig, die Farbe eines mit einer solchen Schicht versehenen Substrats unter einfallendem Licht beherrschen und insbesondere eine unter einfallendem Licht Quasineutralität erhalten zu können.

Darüber hinaus besteht die Gefahr, daß geringe Dickenschwankungen der Schicht zu unschönen irisierenden Erscheinungen führen.

Zur Milderung der Interferenzfärbungen unter einfallendem Licht ist vorgeschlagen worden, auf dem Substrat vor dem Aufbringen der leitfähigen Schicht wenigstens eine Zwischenschicht aufzubringen. Diese Zwischenschicht wird mit einem

Brechungsindex und einer geometrischen Dicke gewählt, die derart festgelegt sind, daß die Gesamtfärbung unter einfallendem Licht des mit diesen beiden Schichten versehenen Substrates fast neutral ist.

Bekannte Schichten, die einen geeigneten Brechungsindex besitzen, haben beispielsweise Metalloxide und Metallnitride oder deren Gemische zur Grundlage; sie sind beispielsweise Schichten aus Aluminiumoxid, das gegebenenfalls mit anderen Oxiden wie  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  und  $\text{TiO}_2$  verbunden ist, und aus Siliciumcarbidoxid oder Siliciumnitridoxid.

Die Zwischenschicht ermöglicht eine wirkungsvolle Verringerung der Färbung unter einfallendem Licht, sie kann jedoch auch Herstellungszwänge verursachen.

So ist aus der Patentanmeldung EP-A-0 278 836 die Herstellung elektrisch leitfähiger dünner Schichten auf Glassubstraten, insbesondere von durch CVD aufgetragenen Schichten auf der Grundlage von Zinnoxid bekannt. Diese Schichten werden anschließend nach dem Aufbringen einer thermischen Behandlung, insbesondere unter einer  $\text{H}_2$ -,  $\text{N}_2$ - oder  $\text{H}_2/\text{N}_2$ -Atmosphäre, unterzogen, um ihre elektrische Leitfähigkeit zu verbessern.

Weiterhin ist aus der Patentanmeldung FR-A-2 005 224 die Herstellung von gegen elektrostatisches Aufladen geschützten Fenstergläsern bekannt, die dazu mit dünnen Schichten versehen sind, von denen eine leitfähige Schicht des Typs aus Indiumoxid von einer Verschleißschuttschicht, insbesondere auf der Grundlage von Siliciumdioxid, bedeckt ist.

Deshalb liegt der Erfindung als eine Aufgabe die Bereitstellung eines Glassubstrates zugrunde, das mit einer Metalloxidschicht mit niedrigem spezifischem Widerstand und geringem Emissionsvermögen überzogen ist, ohne daß man eine Behandlung zur Verbesserung dieser Eigenschaften, insbesondere eine re-



duzierende Temperbehandlung, falls diese üblicherweise vorgeschlagen wird, durchführen muß.

Eine weitere erfindungsgemäße Aufgabe, die gegebenenfalls mit der ersten kombiniert ist, besteht in der Bereitstellung eines Glassubstrates, das mit einer Schicht desselben Charakters versehen ist und spätere thermische Behandlungen wie einen Biege- und/oder Vorspannvorgang ermöglicht, ohne daß die Eigenschaften des Substrats mit der Schicht verschlechtert werden und ohne daß besondere Maßnahmen wie eine Behandlung unter einer reduzierenden Atmosphäre vorzusehen sind.

Eine andere erfindungsgemäße Aufgabe, die gegebenenfalls mit den vorhergehenden kombiniert ist, besteht darin, ausgehend von einem Substrat, das mit wenigstens einer Schicht mit Interferenzdicke, insbesondere des zuvor beschriebenen Charakters, versehen ist, eine Beherrschung der Färbung unter einfallendem Licht und insbesondere eine Quasineutralität unter einfallendem Licht zu erreichen.

Noch eine andere erfindungsgemäße Aufgabe, die gegebenenfalls mit den vorhergehenden kombiniert ist, besteht darin, zu erreichen, daß ausgehend von einem Glassubstrat, das mit wenigstens einer Schicht mit Interferenzdicke, insbesondere des zuvor beschriebenen Charakters, keine auf ein Irisieren zurückzuführende Aussehensfehler auftreten.

Deshalb hat die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer solchen leitfähigen Schicht auf der Grundlage eines Metalloxids auf einem Glassubstrat zum Gegenstand, in welchem, um eine sich an das Aufbringen der leitfähigen Schicht anschließende reduzierende Behandlung zu vermeiden und/oder sie einer thermischen Behandlung vom Typ des Biegens/Vorspannens aussetzen zu können, diese leitfähige Schicht in einem an Sauerstoff unterstöchiometrischen Zustand auf das Substrat und danach auf dieser leitfähigen Schicht eine Metalloxid-Deckschicht aufgebracht wird, während sich

die leitfähige Schicht noch im an Sauerstoff unterstöchiometrischen Zustand befindet, um ihr Oxidieren zu verhindern.

Das erfindungsgemäße Erzeugnis enthält ein Glassubstrat, das wenigstens eine unterstöchiometrische leitfähige durchsichtige Metalloxidschicht trägt, die mit einer Schicht auf der Grundlage eines Metalloxides überzogen ist, welche die leitfähige Schicht vor Oxidation schützt und im folgenden als Deckschicht bezeichnet wird.

Es ist festzustellen, daß erfindungsgemäß der als "unterstöchiometrisch" bezeichnete Zustand der Schicht derjenige ist, der den Eigenschaften entspricht, die nach einem reduzierenden Tempervorgang erhalten werden.

Diese leitfähige Schicht besteht vorteilhafterweise aus einem dotierten Metalloxid wie mit Zinn dotiertem Indiumoxid (ITO), mit Fluor dotiertem Zinnoxid ( $\text{SnO}_2\text{:F}$ ) und mit Indium ( $\text{ZnO:In}$ ), Fluor ( $\text{ZnO:F}$ ), Aluminium ( $\text{ZnO:Al}$ ) oder Zinn ( $\text{ZnO:Sn}$ ) dotiertem Zinkoxid.

Die Deckschicht ist erfindungsgemäß aus wenigstens einem der folgenden Metalloxide ausgewählt: Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ), Zinkoxid ( $\text{ZnO}$ ), Zirkoniumdioxid ( $\text{ZrO}_2$ ), Chromoxid ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) oder Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ). Vorzugsweise wird Aluminiumoxid gewählt.

Das hergestellte Erzeugnis umfaßt das mit seinen beiden Schichten versehene Substrat, das erfindungsgemäß einen Emissionskoeffizienten von vorzugsweise höchstens 0,2 aufweist.

Wie weiter oben bei der Beschreibung der verschiedenen Herstellungsverfahren für ein solches Erzeugnis erläutert, hat die Deckschicht vorteilhafterweise die Aufgabe einer Schutzschicht für die leitfähige Schicht, damit diese den an Sauerstoff unterstöchiometrischen Zustand beibehält, der bedeutsam

ist, da er die für die leitfähige Schicht gewünschten elektronischen Eigenschaften erweitert.

Einerseits kann man somit vermeiden, daß eine reduzierende Behandlung der leitfähigen Schicht, falls sie üblich ist, durchgeführt werden muß, da der an Sauerstoff unterstöchiometrische Zustand nicht mehr durch eine anschließende erneute Oxidation wieder aufgehoben wird.

Andererseits kann das Substrat, das mit der mit dieser Deckschicht versehenen leitfähigen Schicht überzogen ist, jeder thermischen Behandlung eines Typs, der bei einem Biege/Vorspannvorgang durchgeführt wird, unterzogen werden, ohne die Eigenschaften der leitfähigen Schicht zu verschlechtern. Das ist insbesondere bei einer leitfähigen Schicht aus ITO oder dotiertem ZnO vorteilhaft, die üblicherweise eine reduzierende Temperbehandlung erfordert. Dadurch wird es möglich, für solche Schichten vielfältigere Verwendungszwecke vorzusehen.

Außerdem ist es erfindungsgemäß, um die Färbung eines solchen Erzeugnisses unter einfallendem Licht beherrschen und insbesondere eine unter einfallendem Licht neutrale Verglasung erhalten zu können, erforderlich, eine geeignete Auswahl der Brechungsindizes der beiden Schichten sowie der optischen Schichtdicke (d.h. des Produkts aus wirklicher Schichtdicke und Brechungsindex der betreffenden Schicht) der Deckschicht zu treffen.

Indem man eine Deckschicht auswählt, deren Brechungsindex kleiner als der der leitfähigen Schicht ist, wird zwischen dem Brechungsindex der leitfähigen Schicht, der im allgemeinen zwischen 1,8 und 2 liegt, dem der Deckschicht, der vorteilhafterweise zwischen 1,4 und 1,7 gewählt wird, und dem der Umgebungsluft, der gleich 1 ist, ein "Indexgradient" geschaffen.

Weiterhin erhält man, wenn als optische Dicke der Deckschicht ein Wert gewählt wird, der etwa einem Viertel der Wellenlänge des einfallenden Lichts entspricht, das nach dem sichtbaren Spektrum gemittelt und auf 510 nm zentriert ist, ein Erzeugnis, das unter einfallendem Licht quasineutral ist, was mit einem spektralen Farbanteil unter einfallendem Licht von höchstens 10 % beziffert werden kann.

Die direkte Folge der Herstellung eines unter einfallendem Licht quasineutralen Erzeugnisses ist die, daß ein Irisieren, falls es überhaupt auftritt, gleichzeitig sehr stark verringert ist.

Vorteilhafterweise wird eine solche Neutralität unter einfallendem Licht mit einer leitfähigen Schicht mit Interferenzdicke von obengenannten wie ITO, ZnO:In, ZnO:F, ZnO:Al, ZnO:Sn und SnO<sub>2</sub>:F erreicht, deren Brechungsindizes zwischen etwa 1,8 und 2 liegen.

Was den Charakter der Deckschicht betrifft, die ihrerseits auch aus der obengenannten Gruppe von Oxiden ausgewählt wird, so ist sie entweder ein einziges Metalloxid, dessen Brechungsindex bereits zwischen 1,4 und 1,7 liegt, wie das beim Aluminiumoxid der Fall ist, oder, um den gewünschten Brechungsindex einzustellen, ein geeignetes Gemisch aus Metalloxiden, beispielsweise eines aus einem Metalloxid mit einem Brechungsindex von größer als 2 wie ZrO<sub>2</sub> mit einem anderen Oxid mit niedrigerem Brechungsindex wie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder SiO<sub>2</sub>.

Es ist sehr vorteilhaft, ein solches unter einfallendem Licht neutrales Erzeugnis herstellen zu können, da dies ermöglicht, dessen Verwendungsbereich sowohl auf dem Gebiet des Bauwesens als auch des Automobilbaus oder der Elektronik sehr zu erweitern.

Es ist festzustellen, daß entsprechend dem gewünschten Verwendungszweck das Glassubstrat insbesondere ein klares oder

in der Masse gefärbtes Kalk-Natron-Silicat-Glas ist, wobei das als "klar" bezeichnete Glas einen hohen Lichttransmissionsgrad ( $T_L$ ) von beispielsweise etwa 90 % bei einer Dicke von 4 mm aufweisen kann. Als in der Masse gefärbtes Glas kann das als "TSA" bezeichnete Glas eingesetzt werden, das in Gewichtsteilen  $Fe_2O_3$  von etwa 0,55 bis 0,62 %, FeO von 0,11 bis 0,16 %, was einem  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ -Verhältnis von etwa 0,19 bis 0,25 entspricht, und weniger als 12 ppm und vorzugsweise weniger als 10 ppm CoO enthält.

Für ein stärker gefärbtes Glas sind die Anteile des als "TSA<sup>++</sup>" bezeichneten Glases etwas anders:  $Fe_2O_3$  hat einen Gewichtsanteil von etwa 0,75 bis 0,9 %,  $F_2O_3$  von 0,15 bis 0,22 %, was einem Verhältnis von  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  von 0,2 entspricht, und CoO einen prozentualen Anteil von unter 17 ppm und vorzugsweise von unter 10 ppm.

Daraus resultieren niedrigere  $T_L$ -Werte von etwa 78 % für ein 3,85 mm dickes "TSA"-Glas und von etwa 72 % für ein "TSA<sup>++</sup>"-Glas mit derselben Dicke.

Unabhängig davon, ob man als Ziel nur ein Erzeugnis bevorzugt, das nach dem Aufbringen der leitfähigen Schicht keine nachfolgende reduzierende Behandlung mehr benötigt und/oder einer thermischen Behandlung vom Typ des Biegens/Vorspannens unterzogen werden kann, oder zusätzlich das Ziel einer unter einfallendem Licht neutralen Verglasung avisiert, kann für das Aufbringen der beiden Schichten jedes übliche Verfahren eingesetzt werden. Wie oben erwähnt, können für das Aufbringen entweder beider Schichten oder einer davon Vakuumverfahren gewählt werden.

Vorteilhafterweise können aber auch Pyrolyseverfahren eingesetzt werden, die in der Glasproduktionslinie Abscheidevorgänge ermöglichen. Auch hier werden entweder beide Schichten oder wird nur eine davon durch Pyrolyse aufgebracht.

Das Wesentliche der Erfindung besteht im Schutz der leitfähigen Schicht durch die Deckschicht, wenn sich die leitfähige Schicht auf Grund ihrer elektronischen Eigenschaften im optimalen Zustand, d.h., wenn sie, abgesehen von der Dotierung, sich in einem an Sauerstoff unterstöchiometrischen Zustand befindet.

Die insbesondere aus ITO bestehende leitfähige Schicht ist aber tatsächlich, wenn sie durch Pyrolyse auf dem Glas am Ausgang des Floatbades aufgebracht worden ist, unterstöchiometrisch. Dabei verändern sich ihre elektronischen Eigenschaften infolge eines thermischen Vorgangs, wenn das Glas unter Umgebungsatmosphäre auf Umgebungstemperatur gebracht wird, was zur Durchführung einer reduzierenden Temperbehandlung führt.

Durch das Blockieren des Oxidationsvorganges mittels Aufbringen einer Deckschicht wird es möglich, ein Substrat mit leitfähiger Schicht zu erhalten, das gute Eigenschaften besitzt und einer beliebigen thermischen Behandlung wie einem Vorspannvorgang unterzogen werden kann, wobei gegebenenfalls eine reduzierende Behandlung entfällt.

Das Aufbringen der leitfähigen Schicht und der schützenden Deckschicht erfolgt vorzugsweise unter Bedingungen, die kein reduzierendes Tempern erfordern. Diese Schichten können unmittelbar nacheinander aufgebracht werden. Sie können auch zeitlich getrennt voneinander aufgebracht werden, wenn die Herstellung der leitfähigen Schicht unter Bedingungen stattgefunden hat, welche keine Durchführung eines reduzierenden Temperns erfordern. Dieser Zustand kann auf den Charakter der leitfähigen Schicht oder auf ihre Herstellungsart zurückzuführen sein. Das ist beispielsweise der Fall bei einer ITO-Schicht, die durch Abscheiden unter Vakuum hergestellt wäre und keiner in den Pyrolyseverfahren der Floatglaslinie festgestellten Oxidation unterläge.

Entsprechend einer der bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsformen werden die beiden Schichten durch zwei Aufbringvorgänge mittels Pyrolyse hergestellt. Vorteilhafterweise erfolgen diese nacheinander, wodurch der Zeitraum, während dessen sich die leitfähige Schicht mit der Atmosphäre in Berührung befindet, auf ein Minimum verringert wird.

In dem Maße, in welchem sich die Eigenschaften der ITO-Schicht vor dem Überziehen verschlechtern, müssen sie vor dem Aufbringen der Deckschicht durch eine entsprechende Behandlung wiederhergestellt werden.

Für den Fall, daß beide Aufbringvorgänge, der für die leitfähige Schicht und danach der für die Deckschicht, durch Pyrolyse erfolgen, sind nachstehend die metallorganischen "Vorläufer"-Verbindungen aufgeführt, die unter der Pyrolyse die gewünschten Metalloxide ergeben. Es ist jedoch selbstverständlich, daß jedes andere Herstellungsverfahren, insbesondere jedes Vakuumverfahren, angewendet werden kann.

So wird zur Herstellung einer leitfähigen ITO-Schicht durch Pyrolyse vorzugsweise ein Pulvergemisch aus Indiumformiat und Dibutylzinnoxid gewählt.

Besteht die leitfähige Schicht aus  $\text{SnO}_2\text{:F}$ , so kann sie durch Pulverpyrolyse ausgehend von pulverförmigem Dibutylzinnoxid (DBTO) und gasförmiger wasserfreier Flußsäure, wie es im Patent FR-2 380 997 beschrieben ist, und ausgehend von Dibutylzinndifluorid (DBTF), gegebenenfalls gemischt mit DBTO, wie es in den Dokumenten EP-A-178 956 und EP-A-039 256 beschrieben ist, hergestellt werden.

Man kann sie auch durch Pyrolyse aus der Gasphase erhalten, insbesondere ausgehend von einem Gemisch aus Zinnverbindungen wie  $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ ,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$ ,  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  und fluororganischen Verbindungen wie  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CHClF}_2$  und  $\text{CH}_3\text{CHF}_2$ , wie im Patent EP-A-027 403 beschrieben, oder auch ausgehend von Monobutyl-

trichlorzinn und einer Verbindung der Formel  $\text{XCHF}_2$  wie Chlordifluormethan, wie im Patent EP-A-121 459 beschrieben, hergestellt werden.

Man kann sie auch durch Pyrolyse aus der Flüssigphase ausgehend von Zinnacetylacetonat oder Dimethylzinn-2-propionat in geeigneten organischen Lösungsmitteln erhalten, wie insbesondere im Patent FR-2 211 411 beschrieben.

$\text{ZnO:In-}$  oder  $\text{ZnO:Al-}$ Schichten können durch Pyrolyse aus der Dampfphase ausgehend von Diethylzink oder Zinkacetat und Triethylindium, Indiumchlorid oder Triethylaluminium und Aluminiumchlorid, wie in der Patentanmeldung EP-A-385 769 beschrieben, erzeugt werden.

Zur Herstellung einer Deckschicht auf der Grundlage von Aluminiumoxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kann eine aluminiumorganische Verbindung pyrolysiert werden, die wenigstens eine Alkoholatfunktion oder wenigstens eine  $\beta$ -Diketon-Funktion besitzt. Diese organische Verbindung hat insbesondere eins der folgenden Produkte zur Grundlage: Aluminiumtriisopropylat, Aluminiumtrinbutylat, Aluminiumtritertbutylat, Aluminiumtriethylat und Aluminiumacetylacetonat.

Um auf einem Glassubstrat die erfindungsgemäßen Schichten insbesondere durch Pulverpyrolyse zu bilden, können verschiedene bekannte Vorrichtungen wie die in den europäischen Patentanmeldungen EP-A-6 064, 125 153, 130 919, 188 962, 189 709, 191 258 und 329 519 beschriebenen verwendet werden.

Im allgemeinen wird zum Aufbringen einer Schicht eine Verteilungsdüse eingesetzt, die sich über dem heißen zu behandelnden Glassubstrat, insbesondere einem sich bewegenden Glasband wie einem Floatglas, entweder im Floatglasbad selbst oder danach befindet.



Auf bekannte Weise wird bei einer Pulverpyrolyse eine Düse verwendet, die sich quer über die gesamte Breite des Glasbandes erstreckt. Diese Düse ist mit einem Hohlraum versehen, der gleichmäßig mit in einem Gas suspendierten Pulver/n versorgt wird. Das Pulver verläßt den Düsen Schlitz und wird auf der heißen Glasoberfläche pyrolysiert.

Demgegenüber ist die Konstruktion der Düse bei der Pyrolyse von in einer Flüssigkeit suspendierten Vorläufern anders, sie ist beweglich und führt in bezug auf das Glasband eine hin- und hergehende Querbewegung aus.

Für die Pyrolyse aus der Gasphase, die auch als CVD (Chemical Vapor Deposition) bezeichnet wird, sind geeignete Düsenrichtungen im französischen Patent 2 274 572 beschrieben.

Das am Ausgang des Floatbades befindliche Glasband läuft mit einer Geschwindigkeit von üblicherweise 3 bis 25 m/min durch.

Die Aufbringvorgänge durch Pyrolyse finden bei Temperaturen zwischen 400 und 750 °C und zwischen 400 und 610 °C außerhalb des Floatbades und bei über 610 °C in dessen Innerem statt.

Werden die Schichten nacheinander durch zwei Pyrolysevorgänge aufgebracht, kann es, unabhängig davon, ob sie in der Fest-, Flüssig- oder Gasphase stattfinden, erfindungsgemäß günstig sein, falls das möglich ist, die beiden Düsen nahe beieinander anzuordnen.

Zunächst wird dadurch die Möglichkeit begrenzt, daß die leitfähige Schicht vor dem Aufbringen der Deckschicht oxidiert.

Weiterhin, wenn vorteilhafterweise die Vorläufer der beiden Schichten derart gewählt werden, daß sie Pyrolysetemperaturen haben, die denen entsprechen, die in der Floatglasproduktionslinie vorgefunden werden und die außerdem sehr nahe beieinander liegen, spart man durch das Nacheinanderaufbringen

der beiden Schichten das erneute Erhitzen des Glases zwischen diesen beiden Vorgängen ein.

Es ist jedoch zu beachten, daß eine zu große Nähe der beiden Düsen eine zu starke gegenseitige Durchdringung der beiden Strahlen verursacht, was zu einer Verschlechterung der Homogenität der beiden Schichten, insbesondere in der Nähe ihrer Grenzfläche, führen könnte.

Weitere vorteilhafte erfindungsgemäße Einzelheiten und Merkmale werden an Hand der folgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen erläutert.

#### Beispiele 1 und 2

Es wird nur die leitfähige Schicht, in diesem Fall aus ITO, durch Pyrolyse eines Pulvers, das aus 90 Gew.-% Indiumformiat ( $\text{InFO}_3$ ) und 10 Gew.-% Dibutylzinnoxid (DBTO) besteht, auf einem 4 mm dicken klaren Floatglas aufgebracht, das auf 625 °C erhitzt ist und gegenüber der Düse mit einer Geschwindigkeit von 7 m/min durchläuft. Das Trägergas ist Luft.

#### Beispiel 1

- ITO-Dicke: 360 nm,
- Anschließend wird eine reduzierende Temperbehandlung des mit seiner Schicht versehenen Substrats unter üblichen Bedingungen durchgeführt, beispielsweise durch 30minütiges Stehenlassen bei 420 °C in einer 90/10 Stickstoff/Wasserstoff-Atmosphäre,
- erhaltene Kennwerte: ( $T_L$  bedeutet den Lichttransmissionsgrad,  $R_L$  den Lichtreflexionsgrad,  $\lambda_{\text{domR}}$  die dominierende Wellenlänge der Farbe unter einfallendem Licht,  $p$  den spektralen Farbanteil der Farbe unter einfallendem Licht,  $\epsilon$  den Emissionskoeffizienten,  $f$  den spezifischen Widerstand

und R den Widerstand, wobei  $R_L$  und  $T_L$  mit dem Beleuchtungskörper  $D_{65}$  gemessen worden sind)

$$\left. \begin{array}{lcl} T_L & = & 78,9 \, \% \\ R_L & = & 14 \, \% \\ \lambda_{\text{dom}R} & = & 506 \, \text{nm}, \end{array} \right\} \text{unter einfallendem Licht grüne Färbung}$$
$$\left\{ \begin{array}{lcl} f_R & = & 11,12 \, \% \\ \epsilon & = & 0,08 \text{ und} \\ f & = & 2 \cdot 10^{-4} \, \Omega \cdot \text{cm}. \end{array} \right.$$

### Beispiel 2

Das mit der ITO-Schicht versehene Substrat, das gemäß Beispiel 1 einer Temperbehandlung unterzogen worden ist, wird danach bei  $650 \, ^\circ\text{C}$  in einem Ofen erneut erhitzt.

- erhaltene Kennwerte:

$$\begin{array}{lcl} \epsilon & = & 0,45 \text{ und} \\ R_D & > & 50 \, \Omega. \end{array}$$

Somit ist festzustellen, daß ohne die schützende Deckschicht eine ITO-Schicht auf einem Glassubstrat zu einer unter einfallendem Licht relativ starken Färbung mit einem spektralen Farbanteil von über 10 % führt, was sich dadurch nachweisen läßt, daß, um einen befriedigenden Emissionskoeffizienten, d.h. einen von unter 0,2, zu erhalten, eine reduzierende Behandlung durchgeführt werden muß. Außerdem werden das geringe Emissionsvermögen und der niedrige spezifische Widerstand vollkommen verschlechtert, wenn man das Ganze erneut erhitzt, um eine thermische Behandlung wie einen Biege- und/oder Vorspannvorgang an der Luft zu simulieren.

### Beispiele 3 bis 6

zwei aufeinanderfolgende Pulverpyrolysevorgänge unter denselben Bedingungen. Das Glassubstrat ist dasselbe wie zuvor.

Die aus ITO bestehende leitfähige Schicht ist wie zuvor hergestellt.

Die aus Aluminiumoxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bestehende Deckschicht ist durch Pyrolyse von Aluminiumtriisopropylat (IPA) hergestellt.

Zwischen den beiden Aufbringvorgängen wird kein Erhitzungsvorgang durchgeführt.

### Beispiel 3

- Dicke  $\text{Al}_2\text{O}_3$  = 100 nm,
- Dicke ITO = 200 nm,
- erhaltene Kennwerte:

$$\left. \begin{array}{ll} T_L &= 87,2 \%, \\ R_L &= 8,7 \%, \\ \lambda_{\text{dom}R} &= 524 \text{ nm}, \\ \rho_R &= 5,2 \%, \\ \epsilon &= 0,10 \text{ und} \\ \rho &= 2 \cdot 10^{-4} \, \Omega \cdot \text{cm}. \end{array} \right\}$$

unter einfallendem Licht neutral

Ohne eine reduzierende Temperbehandlung werden ein geringes Emissionsvermögen und ein niedriger spezifischer Widerstand erhalten, die, bei einer dünneren ITO-Schicht, vollkommen denen des Beispiels 1 vergleichbar sind.

Außerdem sind unter optischem Gesichtspunkt die Eigenschaften sehr verbessert, da sich der Lichttransmissionsgrad bedeutend erhöht hat. Gleichzeitig sind der Lichtreflexionsgrad und der spektrale Farbanteil unter einfallendem Licht sehr stark verringert, was unter einfallendem Licht eine Quasineutralität ergibt.

ringert, was unter einfallendem Licht eine Quasineutralität ergibt.

#### Beispiel 4

Die beiden Schichten werden entsprechend Beispiel 3 auf dem Substrat aufgebracht. Das Ganze wird anschließend in einem Ofen 6 min lang bei 650 °C erneut erhitzt.

- erhaltene Kennwerte:

$$\epsilon = 0,11.$$

Das zeigt deutlich, daß die erfindungsgemäße Deckschicht die leitfähige Schicht während einer nachfolgenden thermischen Behandlung wirkungsvoll schützen und deren Eigenschaften, insbesondere deren geringes Emissionsvermögen, bewahren kann.

#### Beispiel 5

- Dicke ITO = 310 nm,
- Dicke Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 70 nm,
- das mit den beiden Schichten versehene Substrat wird danach in einem Ofen 6 min lang bei 650 °C erneut erhitzt,

- erhaltene Kennwerte:

$$\begin{aligned} T_L &= 86,9 \%, \\ R_L &= 10,5 \%, \\ \lambda_{\text{dom}}^R &= 504 \text{ nm}, & \text{unter einfallendem Licht neutral} \\ f_R &= 4,7 \%, \\ \epsilon &= 0,10 \text{ und} \\ R_{\square} &= 7 \, \Omega. \end{aligned}$$

Auch hier wieder werden selbst nach erneutem Erhitzen zufriedenstellende elektronische und optische Eigenschaften erhal-

ten, da das mit der Schicht versehene Substrat unter einfallendem Licht bei einem spektralen Farbanteil von unter 5 % neutral ist.

#### Beispiel 6

Es wird ähnlich verfahren wie im Beispiel 5. Lediglich die Schichtdicken werden verändert:

- Dicke ITO = 280 nm,
- Dicke  $\text{Al}_2\text{O}_3$  = 90 nm,
- erhaltene Kennwerte:

$$\begin{aligned} T_L &= 86,8 \%, \\ R_L &= 8,8 \%, \\ \lambda_{\text{dom}}^R &= 525 \text{ nm}, & \text{unter einfallendem Licht neutral} \\ f_R &= 6,6 \%, \\ \epsilon &= 0,10 \text{ und} \\ R_0 &= 7 \Omega. \end{aligned}$$

#### Beispiele 7 und 8

Dieses Mal besteht die leitfähige Schicht aus mit Fluor dotiertem Zinnoxid  $\text{SnO}_2:\text{F}$  und ist durch Pulverpyrolyse ausgehend von DBTF auf einem Substrat mit denselben Kennwerten wie zuvor und unter denselben Geschwindigkeits- und Temperaturbedingungen erhalten.

#### Beispiel 7

Es wird keine Deckschicht aufgebracht.

- Dicke  $\text{SnO}_2:\text{F}$  = 360 nm,
- erhaltene Kennwerte:

$$\begin{array}{llll} T_L & = & 76,4 \% , & \\ R_L & = & 14,3 \% , & \text{unter einfallendem Licht} \\ \lambda_{\text{dom}}^R & = & 537 \text{ nm}, & \text{starke Grünfärbung} \\ \left. \begin{array}{l} f_R \\ \varepsilon \end{array} \right\} & = & 13,5 \% \text{ und} & \\ & & 0,22. & \end{array}$$

Somit ist ohne eine Deckschicht festzustellen, daß das mit einer  $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Schicht versehene Substrat unter einfallendem Licht sehr stark gefärbt ist, was für die vorgesehenen Verwendungszwecke sehr nachteilig sein kann.

#### Beispiel 8

Das Substrat ist gemäß Beispiel 10 mit einer  $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Schicht versehen, danach wird diese mit einer erfindungsgemäßen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Deckschicht durch Pulverpyrolyse ausgehend von IPA überzogen.

- Dicke  $\text{SnO}_2\text{:F}$  = 360 nm,
- Dicke  $\text{Al}_2\text{O}_3$  = 80 nm,
- erhaltene Kennwerte:

$$\begin{array}{llll} T_L & = & 83,4 \% , & \\ R_L & = & 7,6 \% , & \text{unter einfallendem Licht} \\ \lambda_{\text{dom}}^R & = & -563 \text{ nm}, & \text{vollkommen neutral} \\ \left. \begin{array}{l} f_R \\ \varepsilon \end{array} \right\} & = & 2,6 \% , & \\ & & 0,23. & \end{array}$$

Auch hier wieder ist festzustellen, daß durch den Zusatz dieser Deckschicht der  $T_L$ -Wert beachtlich erhöht und der  $R_L$ -Wert und vor allem der Wert des spektralen Farbanteils unter einfallendem Licht sehr stark verringert wird. Die dominierende Wellenlänge ist gemäß der Farbtabelle herkömmlicherweise negativ, was bedeutet, daß sich der Farbton im Purpurnen befinden würde, jedoch der spektrale Farbanteil so gering ist, daß die

Färbung sehr "weißgebleicht" ist und unter einfallendem Licht eine Neutralität mit außergewöhnlicher Qualität ergibt.



### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer leitfähigen Schicht auf der Grundlage eines Metalloxids auf einem Glassubstrat, dadurch gekennzeichnet, daß, um eine sich an das Aufbringen der leitfähigen Schicht anschließende reduzierende Behandlung zu vermeiden und/oder sie einer thermischen Behandlung vom Typ des Biegens/Vorspannens aussetzen zu können,
  - diese leitfähige Schicht in einem an Sauerstoff unterstöchiometrischen Zustand auf das Substrat und
  - auf dieser leitfähigen Schicht eine Metalloxid-Deckschicht aufgebracht wird, während sich die leitfähige Schicht noch im an Sauerstoff unterstöchiometrischen Zustand befindet, um ihr Oxidieren zu verhindern.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Schichten nacheinander aufgebracht werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Schichten durch ein Pyrolyseverfahren, insbesondere ausgehend von metallorganischen Produkten, aufgebracht wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der beiden Schichten durch ein Vakuumverfahren aufgebracht wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als leitfähige Schicht ein dotiertes Metalloxid gewählt wird, das zu der Gruppe gehört, die mit Zinn dotiertes Indiumoxid ITO, mit Fluor dotiertes Zinn-

oxid  $\text{SnO}_2\text{:F}$  und mit Indium  $\text{ZnO:In}$ , Fluor  $\text{ZnO:F}$ , Aluminium  $\text{ZnO:Al}$  oder Zinn  $\text{ZnO:Sn}$  dotiertes Zinkoxid umfaßt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht auf der Grundlage mindestens eines Metalloxides gewählt wird, das zu der Gruppe gehört, die Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ), Zinkoxid ( $\text{ZnO}$ ), Zirkoniumdioxid ( $\text{ZrO}_2$ ), Chromoxid ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) und Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) umfaßt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Substrat erhält, das mit zwei Schichten versehen ist, die einen Emissionskoeffizienten von höchstens 0,2 aufweisen.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Brechungsindex der leitfähigen Schicht zwischen 1,8 und 2 und der der Deckschicht zwischen 1,4 und 1,7 gewählt wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Brechungsindizes und die optischen Dicken der beiden Schichten derart gewählt werden, daß das mit den Schichten versehene Substrat unter einfallendem Licht einen spektralen Farbanteil von höchstens 10 % und vorzugsweise 6 % aufweist.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß für die Deckschicht eine optische Dicke von im wesentlichen einem Viertel der Wellenlänge des einfallenden Lichtes, das nach dem sichtbaren Spektrum gemittelt und auf 510 nm zentriert ist, und ein kleinerer Brechungsindex als der der leitfähigen Schicht gewählt wird, so daß das mit den Schichten versehene Substrat unter einfallendem Licht neutral ist.

11. Erzeugnis nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die geometrische Dicke der Deckschicht von 50 bis 120 nm und vorzugsweise von 80 bis 100 nm gewählt wird.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Deckschicht aus Aluminiumoxid gewählt und daß sie durch Pyrolyse einer aluminiumorganischen Verbindung aufgebracht wird, die mindestens eine funktionelle Alkoholat- oder  $\beta$ -Diketongruppe aufweist.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die aluminiumorganische Verbindung zu der aus Aluminiumtriisopropylat, Aluminiumtri-n-butylat, Aluminiumtri-tert.-butylat, Aluminiumtriethylat, Aluminiumacetylacetonat bestehenden Gruppe gehört.
14. Anwendung des Verfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche auf die Herstellung von Verglasungen, die einen niedrigen Emissionskoeffizienten und einen niedrigen spezifischen elektrischen Widerstand aufweisen, insbesondere Doppelverglasungen für Gebäude oder beheizbaren Verglasungen für Kraftfahrzeuge.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**